



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10203810 A**(43) Date of publication of application: **04.08.98**

(51) Int. Cl.

**C01B 31/02****D01F 9/127****G01N 37/00**(21) Application number: **09008461**(71) Applicant: **CANON INC**(22) Date of filing: **21.01.97**(72) Inventor: **DEN TORU**(54) **PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE**

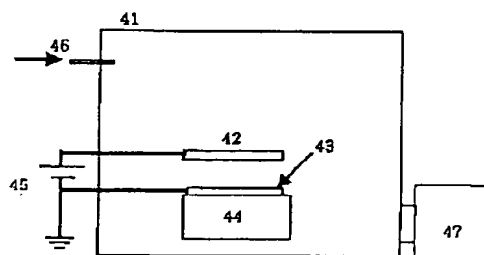
discharge in the reactor vessel.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain carbon nanotube excellent in directionality on a base substance selected from a wide range of materials at a relatively low temperature by previously forming the carbon nanotube-growing areas on the surface of the base substance, arranging the areas in the reaction vessel, introducing the starting gas and generating plasma by direct current glow discharging.

**SOLUTION:** On the surface of a base substance 43 (for example, Pd base plate) which is also used as a cathode for direct current glow discharge, are previously formed the carbon nanotube-growing areas that is formed preferably by changing physically the shapes or chemically the composition of the areas, more preferably by forming metallic ultrafine particles containing any of Fe, Co or Ni. Then, the base substance is arranged on the base holder equipped with a heater 44 in the reactor vessel 41 and the starting gas for introduction of carbon (for example, ethylene, He and H<sub>2</sub>) is introduced and plasma is generated by the direct current glow



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-203810

(43)公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 Z
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127
G 0 1 N 37/00		G 0 1 N 37/00 C

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-8461

(22)出願日 平成9年(1997) 1月21日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

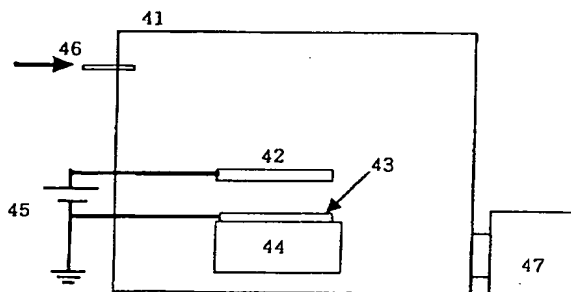
(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製法

(57)【要約】

【課題】 比較的低温で基体上に精製処理の必要のないカーボンナノチューブを成長させることができ、かつ条件を選択することで特性が均一で方向性がより改善されたカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供すること。

【解決手段】 基体の表面に予めカーボンナノチューブ成長開始領域を形成しておき、これを前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを反応容器内に導入し、更に反応容器中に直流グロー放電によるプラズマを発生させることで基体上にカーボンナノチューブを形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器中に配置した基体上にカーボンチューブを成長させる方法であって、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に直流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 前記基体が直流グロー放電用の陰極であって、該陰極に対向する陽極を前記反応器内に配置した請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 前記基板のカーボンナノチューブ成長開始領域を、物理的形状または化学的組成をその他の部分と変化させて形成した請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、金属超微粒子である請求項1～3のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、Fe、Co、Niのいずれかの金属を含有する請求項3または4に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、突起構造からなる請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 前記突起構造が針状構造からなる請求項6に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項8】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料と水素を含む混合物である請求項1～7のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項9】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料とヘリウムを含む混合物である請求項1～7のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 前記炭素導入用の原料が、炭素と水素からなる化合物のガスである請求項1～9のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項11】 前記反応容器内の圧力が $10^{-1}$ ～ $10^4$ バスカルの範囲である請求項1～10のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項12】 前記プラズマを誘起する電圧の方向がカーボンナノチューブの成長方向である請求項1～11のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項13】 前記プラズマを誘起する電圧の平均の電界強度が $50\text{ V/cm}$ 以上である請求項1～12のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして

広い範囲で、特に、電子放出材料、STMなどの探針、マイクロマシン用細線、量子効果素子用の細線などの機能材料として有効に利用可能なカーボンナノチューブの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数 $\mu\text{m}$ 以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されてきている。そのなかで現在主流を占めているのは、PAN系やビッチ系の原料から作製する製法である。この製法の概略は、PAN繊維や等方性ビッチ、メソフェーズビッチから紡糸した原料を不融化、耐炭化し $800\sim 1400^\circ\text{C}$ で炭素化、そして $1500\sim 3000^\circ\text{C}$ で高温処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率など機械的特性に優れ且つ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材などに複合材料としても利用されている。

【0003】これとは別に近年発見されたカーボンナノチューブは直径 $1\mu\text{m}$ 以下の太さのチューブ状の材料であり、炭素六角網目の面はチューブの軸に平行になって管を形成している。さらにこの管は多重になることもある。このカーボンナノチューブは螺旋の巻き方により金属的になったり半導体的になることが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

【0004】これらの炭素系の繊維材料の一般的な製造方法の概略をまとめると以下のとおりである。

## (1) カーボンファイバーについて

カーボンファイバーには多くの種類のものが存在し、合成されるファイバーの構造は合成方法やその条件により大きく変化することが知られているので、その用途などにより合成方法が選択されている。詳細は稲垣道夫著「ニューカーボン材料」(技術堂出版)等に記述されている。

【0005】以下に主だった3種類の合成方法について簡単に説明する。

## ① PAN系カーボンファイバー

原料にポリアクリロニトリルを用いて前駆体の紡糸、その不融化処理、高温処理の3つの主なプロセスを経て合成される。不融化処理、高温処理では環化と酸素による脱水素化、さらに炭素六角網目形成をとまう脱炭化水素化が行われる。また、プロセスの途中でファイバーに延伸操作を加えることにより炭素六角網目がファイバーの軸方向に配列するようになり、特性が著しく向上することが知られている。こうして得られるPAN系カーボンファイバーには汎用(General Purpose, GP)グレード、および高強度(High Tensile Strength, HT)タイプがある。

## ② ビッチ系カーボンファイバー

ビッチ系カーボンファイバーには等方性ビッチからつく

られる等方性ピッチ系炭素繊維と光学的に異方性を示すメソフェーズ系ピッチ系炭素繊維の主に2種類に分けられる。製造プロセスは上記のPAN系カーボンファイバーに類似しており、紡糸、不融化处理、高温処理による炭素化からなっている。

【0006】メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維はPAN系カーボンファイバーの場合のような延伸操作を加えなくとも軸方向の良好な配列が得られ、繊維断面の組織も放射状（ラジアル）、ランダム、同軸円筒状（オニオン）などがピッチの粘度で制御できる。メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維は高弾性率(High Modulus, HM)タイプであり将来の複合材料として注目されている。等方性ピッチ系炭素繊維はG Pグレードに属しており断熱材などに利用されてきた。

#### ③気相成長系カーボンファイバー

代表的な1例を示すと、水素をキャリアガスにしてベンゼン蒸気を1050℃前後に保持した電気炉内に送り込み、鉄微粒子を触媒として基板上に成長させる方法がある。成長過程には核形成、極めて細いファイバーの軸方向の成長、ファイバーの径方向に太さを増す径方向成長期の3種類が考えられている。触媒には10nm程度の鉄の超微粒子が必要であり、ファイバーが得られた後ではファイバーの先端にFe, Cが存在することになる。水素ガスは鉄の還元やベンゼンの熱分解の抑制の作用もあると考えられている。

【0007】得られたファイバーは中心から中空チューブ、平坦で薄い網目層、軸にはほぼ平行に配列した1nm程度の網目を持つ厚い外周部からなっている。中心付近の平坦で薄い網目層を持つ中空チューブは鉄触媒が核になってでき、厚い外周部はベンゼンの熱分解により得られたものと考えられる。このようなチューブは鉄を触媒として一酸化炭素を気相熱分解した場合にも見られる。G. G. Tibbettsはメタンガスを用いても同様なファイバーが得られることをJ. Cryst. Growth, 73 (1985) 431で説明している。

【0008】気相成長法では基板に触媒を付けておくシーディング法(Seeding Catalyst Method)と、触媒を気相中に浮遊させる流動触媒法(Floating Catalyst Method)がある。流動触媒法ではファイバーの径が細く折れ曲がった形状になりやすい。またIshiokaらはキャリアガスに水素と二酸化炭素一酸化炭素の混合ガスを用いることによりファイバーの集率が向上すること、また触媒としてフェロセンと金属アセチルアセトネイトの混合物を用いることによりさらにファイバーの集率が向上することをCarbon, 30 (1992) 859 およびCarbon, 30 (1992) 865において説明している。

【0009】シーディング法で得られたファイバーは熱処理を加えることにより黒鉛の積層構造が発達する。すなわち2000℃付近で網目構造が発達し、2500℃付近から網目の積層構造が発達していく。流動触媒法で

作成したファイバーではあまり黒鉛の積層構造は発達しない。これらのファイバーを2800℃以上で熱処理するとファイバー外壁が多角形になるポリゴニゼーションが発生する。

【0010】これらの製法を全体的にみると、PAN系、ピッチ系では空气中150～400℃の雰囲気中で炭化、不融化が必要であり、その後気相成長法も含め炭素化、黒鉛化の熱処理が必要である。すなわち1300℃付近の熱処理で炭素化された炭素質の材料と、2800℃付近で黒鉛化された黒鉛質の材料がある。この加熱処理にともなう密度は増加し抵抗率は減少する傾向にある。材料別にみるとおおむね等方性ピッチ系、PAN系、メソフェーズピッチ系、気相成長系の順に密度、引張強度、引張弾性率は増大し、抵抗率は低下する。等方性カーボンファイバーでは平均面間隔が0.344nm程度で高温熱処理を施しても乱層構造が残っている。しかし気相成長系カーボンファイバーでは2400℃以上で高温熱処理を施すと平均面間隔が0.336nm程度になり理想的な積層構造が得られる。これは磁気抵抗値の測定からも評価できる。

【0011】以上記載した製法で得られるカーボンファイバーの径は数μm以上であるが、これらの中で比較した場合、気相成長法が最も軸に平行な積層網目構造が得られ易くカーボンナノチューブに近い材料であると言える。

#### (2)カーボンナノチューブについて

直径がカーボンファイバーよりも細い、1μm以下の材料は通称カーボンナノチューブと呼びカーボンファイバーとは区別しているが、明確な境界はない。本明細書中では直径数μm以上の太さで細長い形状の材料をカーボンファイバー、直径1μm以下の太さで細長い形状を有し、且つカーボンの六角網目の面が繊維の軸方向と平行でチューブ状になる材料をカーボンナノチューブと呼ぶことにする。ただしカーボンナノチューブの周囲にアモルファスなカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含める。

【0012】カーボンナノチューブの製法には現在主に2種類知られている。それはカーボンファイバーの気相成長法と類似の熱分解法、およびアーク放電法の2種類である。それぞれの方法の代表的な事例を以下に簡単に述べる。

#### ①触媒を用いた熱分解法

この方法はカーボンファイバーの気相成長法とほぼ同じである。このような製法をC. E. SNYDERらが国際公開WO89/07163に記載している。反応容器の中に炭素導入用の原料ガスを水素と共に導入し、同時に金属超微粒子を導入する。ここで原料としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素、アセトン、メタ

ノール、一酸化炭素など酸素を含む原料が利用されている。また原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFe単独、あるいはFeとMo、Cr、CeまたはMnの混合物が推奨されており、それを微粒状(fumed)アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応容器は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当たり水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンチューブが成長する。

【0013】こうして得られるカーボンチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの不着は少ない。

## ②アーク放電法

アーク放電法はIijimaにより最初に見いだされ、詳細はNature Vol. 354 (1991) p.56-58に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン100 Torrの雰囲気中で炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法である。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20nmの炭素微粒子と共に成長する。このカーボンチューブは直径4~30nmで長さ約1μm、2~50重のチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。螺旋のピッチはチューブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にはほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0014】また、T. W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件をNature Vol. 358 (1992) p.220-222に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンバー中で1mm離して対向するよう設置し、ヘリウム約500 Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。500 Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500 Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500 Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気アルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0015】ここで多層チューブのことを一般的にマルチコアチューブ、単層のチューブをシングルチューブと略称するので本明細書においても以後略称を用いる。

【0016】以上を簡単にまとめると、図1に示すようにカーボンファイバーでは軸に平行でかつチューブ状の網目構造が発達していない図1(a)に示すような形状

を有し、触媒を利用した気相熱分解法では図1(b)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の構造(炭素六角網目構造)からなる。網目構造は不図示。)があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着しており、アーク放電法では図1(c)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の構造(炭素六角網目構造)からなる。網目構造は不図示。)が発達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ない。このカーボンナノチューブのマルチコアの場合の断面図を図1dに示す。

## 10 【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記のカーボンナノチューブの2種類のどちらの製法でも、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もランダムなものであり、不純物の炭素材料も混合している。この方法で得られるカーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。例えば、電子源として利用しようとする場合にはA. G. RinzierらはSCIENCE Vol. 269 (1995) p.1550-1553に示されているようにカーボンファイバーの1本を取り出し、片方を電極に接着してカーボンファイバーの中心に存在するカーボンナノチューブの反対側の端部から電子を電圧により引き出している。また、Walt A. de HeerらはSCIENCE Vol. 270 (1995) p.1179-1180 およびSCIENCE Vol. 268(1995) p.845-847に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブを精製した後、セラミックフィルターを用いて基板上にチューブを立てて電子源を作製している。

【0018】シーディングの触媒を用いた熱分解法でも基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることができるが、基板温度を800℃程度と高く設定する必要があり、また成長するカーボンナノチューブの方向も制御できず、太さも制御しづらくチューブの周壁にはアモルファス状のカーボンが成長しやすかった。また基体とカーボンナノチューブの接合も弱いものであった。

【0019】さらにアーク放電では大電流が必要であり、かつカーボンナノチューブの成長部分の温度が極めて高く、石英や金属の基板などのような基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。

40 【0020】以上から理解されるよう広範囲の材質からなる基体上に所望とする方向にカーボンナノチューブを形成するのは非常に困難であり、さらに所望の間隔でカーボンナノチューブを形成することや低温での成長は不可能であった。本発明の目的はこれらの問題点を解決することにある。

【0021】すなわち、本発明の目的は、比較的低温で基体上にカーボンナノチューブを成長させ得る製造方法を提供することにある。

50 【0022】本発明の他の目的は、基体上に特性の均一なカーボンナノチューブを成長させ得る製造方法を提供

することにある。

【0023】本発明の他の目的は、基体上に方向性がより改善されたカーボンナノチューブを成長させ得る製造方法を提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記の課題は本発明の以下の製法により解決できる。すなわち、本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に直流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とする。

【0025】本発明ではカーボンナノチューブの製造にグロー放電が利用されるが、このグロー放電はアーク放電と明確に区別されるものであり、以下にその違いについて図2を用いて説明する。図2は適当な圧力容器の中で正負の電極間に直流の電圧を印加した場合の電流と電圧の関係を示している。図中Aの領域をグロー放電領域、Bをアーク電流領域と呼び、さらに細かくはグロー放電領域中の電圧が電流にほとんど依存しない領域を正規グロー放電領域と呼び、それより低電流側に前期グロー放電領域、高電流側に異常グロー放電領域と呼ばれる。グロー放電領域とアーク放電領域の間の部分は過渡状態と呼ばれる。以下にもう少し詳しくグロー放電とアーク放電について述べる。

#### ①グロー放電

グロー放電は圧力が数1000パスカル以下で放電電流が数10mA以下の低圧力、低電流の安定した放電である。このような放電は交流電圧によって得られる。直流グロー放電では陰極側からアストン暗部（励起電圧の高いHe、Neなどで見られる）、陰極グロー、陰極暗部、負グロー、ファラデー暗部、そして大部分を占める陽光柱、最後に陽極グローがある。印加した電圧の大部分は陰極近傍に集中する。

#### ②アーク放電

アーク放電ではグロー放電と比べて電圧が10分の1程度に減少し、電流は4～5桁程度大きい。陰極は白熱するほど加熱され、そこから熱電子が多量に放出されるために放電維持電圧が下がっている。アーク放電では陰極側の陰極輝点、陽極端の陽極点、およびその間のプラズマ状態のアーク柱からなる。

【0026】アーク放電法においてカーボンナノチューブが得られる過程は以下のように考えられる。すなわちアーク放電で加熱された炭素電極から炭素が蒸発しプラズマ中でイオン化され、その炭素イオンC<sup>+</sup>などが陰極に引き寄せられる。陰極では非常に高温になっているためグラファイト化が起こりやすい状況にある。ただしなぜナノチューブの形状が得られやすいかは現在のところ

明確にはなっていない。

【0027】本発明の方法では前者のグロー放電法を利用する。アーク放電法では電極棒以外の基体を用いることはほぼ不可能である。本発明の方法では、ガスプラズマ中で炭素や炭化水素などのイオンをつくり、それを電圧により陰極に加速し供給することによりカーボンナノチューブを成長させる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の方法では、まず、基体として、その表面に予めカーボンナノチューブ成長開始領域を形成したものをを用いる。このカーボンナノチューブ成長開始領域としては、例えば物理的形状や化学的組成をその他の部分と変えるなどの方法によって、他の部分よりもカーボンナノチューブの成長を開始させ易い部分を提供できる部分として形成されたものであれば良い。

【0029】化学組成の変化によってカーボンナノチューブ成長開始領域を形成する方法としては、例えばカーボンナノチューブ成長開始領域として機能し得る組成の部分を基体に形成する方法を挙げることができ、また、物理的形状の変化によってカーボンナノチューブ成長開始領域を形成する方法として、例えば、電圧の集中を可能とする突起構造を設けるなどの方法を好ましいものとして挙げることができる。このように基体上にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め設けておくことによって、アモルファスカーボンやグラファイト状の構造が成長するのを抑制し、かつカーボンナノチューブの成長を効果的に促進させることが可能となる。

【0030】化学組成を変化させたカーボンナノチューブ成長開始領域としては、カーボンナノチューブの成長開始をより効果的に誘導可能な部分を形成できるものが利用でき、例えば金属もしくは低抵抗の半導体を好適なものとして挙げることができる。これら金属もしくは低抵抗の半導体としては、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Pd、W、Ptなどの遷移金属、ランタノイド元素及びSiCなどが挙げられる。これらの中では、炭化水素の脱水素反応を促進させることが可能な金属触媒であるFe、Co、Niやそれらを含むインバーなどの合金がより好ましい。

【0031】これらの材料からなるカーボンナノチューブ成長開始領域を基体上に形成する方法としては、例えば、これらの材料からなる超微粒子を基体上に固定させる方法や、基体の表面にこれらの材料からなる部分を形成する方法等を挙げることができる。

【0032】超微粒子として基体上に固定させる方法としては、超微粒子を基体表面に吹き付ける方法が利用できる。

【0033】なお、これらの材料からなる超微粒子は、例えばガス中蒸発法と呼ばれる一般的な方法によって得ることができる。すなわち、10<sup>4</sup>パスカル程度のアルゴンなどの不活性ガス中で、ルツボなどを用いて金属を

加熱蒸発させ、ガス中で超微粒子に成長させる方法である。この発生した超微粒子を直接別のチャンバーにおいて基体上に差圧を利用して吹き付けることも可能であるし、また一度超微粒子を回収した後基体上に分散塗布したり吹き付けたりすることも可能である。このような方法以外にも、例えば基体上に超薄膜を成膜してから加熱凝集させることにより超微粒子を得ることも可能である。

【0034】さらに制御された方法として若干のオイルなどのガスが存在するSEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)などで電子線を基体上に照射することにより、その部分にカーボン超微粒子を成長させることが可能である。この場合ガスを有機金属などの特定な原料に変えることにより、カーボン以外の金属を成長させることも可能である。

【0035】なお、「超微粒子」については以下のような一般的な認識がある。すなわち、小さな粒子を「微粒子」と呼び、これよりも小さなものを「超微粒子」と呼ぶ。「超微粒子」よりもさらに小さく原子の数が数百個程度以下のものを「クラスター」と呼ぶことは広く行われている。しかしながら、それぞれの境は厳密なものではなく、どのような性質に注目して分類するかにより変化する。また、「微粒子」と「超微粒子」を一括して「微粒子」と呼ぶ場合もある。

【0036】「実験物理学講座14 表面・微粒子」(木下是雄 編、共立出版1986年9月1日発行)では次のように記述されている。

【0037】「本稿で微粒子というときにはその直径がだいたい2~3 $\mu\text{m}$ 程度から10nm程度までとし、特に超微粒子というときには粒径が10nm程度から2~3nm程度までを意味することにする。両者を一括して単に微粒子と書くこともあって決して厳密なものではなく、だいたいの目安である。粒子を構成する原子の数が2個から数十~数百個程度の場合はクラスターと呼ぶ。」(195ページ22~26行目参照)。

【0038】付言すると、新技術開発事業団「林・超微粒子プロジェクト」での「超微粒子」の定義は、粒径の下限はさらに小さく、次のようなものであった。

【0039】「創造科学技術促進制度の“超微粒子プロジェクト”(1981~1986)では、粒子の大きさ(径)がおおよそ1~100nmの範囲のものを“超微粒子”(ultra fine particle)と呼ぶことにした。すると1個の超微粒子はおおよそ100~10<sup>3</sup>個くらいの原子の集合体ということになる。原子の尺度でみれば超微粒子は大~巨大粒子である。」(「超微粒子・創造科学技術」林主税、上田良二、田崎明 編、三田出版1988年2ページ1~4行目参照)「超微粒子よりさらに小さいもの、すなわち原子が数個~数百個で構成される1個の粒子は、普通クラスターと呼ばれる」(同書2ページ12~13行目参照)。

【0040】以上のような一般的な呼び方をふまえて、本明細書において「超微粒子」とは1nm~数 $\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する微粒子を指すこととするが、カーボンナノチューブの成長開始領域用の超微粒子の粒径は本発明の方法が実施できる程度であれば特に限定されない。

【0041】更に、超微粒子を用いない方法としては、可視光、紫外線やX線や電子線などの描画によるリソグラフィ技術により、所望の位置に上記の材料からなる表面部分を形成する方法を挙げることができる。

【0042】一方、物理的な形状を変化させたカーボンナノチューブ成長開始領域として利用し得る突起構造を基体表面に作製する方法としては、FE(Field Emission:電界放射)の電子源で用いられる製法やSTM(Scanning Tunneling Microscope:走査型トンネル顕微鏡)の探針の作製に用いられる製法が挙げられる。これには逆テーパを有するレジストの穴の上から金属を斜め蒸着し、穴の部分をリフトオフするスピント法や、針の先端部分になる部所にマスクを付けておきサイドエッチングを行ってからマスクを取り除くエッチング法や、基板の穴になる部分以外の部所にマスクを付けておき異方性エッチングを行って穴を開けてモールドとし、その上から金属を成膜してモールド部分を取り除く転写方法などである。

【0043】以上の方法によって得られるカーボンナノチューブ成長開始領域の代表的構造を図3に示す。図3(a)~(b)は、基体32上にカーボンナノチューブ成長開始領域31が形成された状態を模式的断面図として表したもので、図3(a)は超微粒子を用いて形成された場合、図3(b)はリソグラフィ技術を利用して所定のドット状にパターンニングした金属等の薄膜を用いた場合を、図3(c)は突起構造(頂点が鋭角な場合)を用いた場合をそれぞれ示す。

【0044】本発明の方法に用い得る基体としては、各種金属基板やSiウエハー、石英、ガラス、セラミックス等が挙げられる。

【0045】以上のようにしてカーボンナノチューブ成長開始領域を形成した基体を、内圧を調整可能な反応容器内の所定位置に配置する。

【0046】基体の配置が終了したところで、反応容器内を排気して10<sup>-6</sup>パスカル程度に減圧にしてから、炭素導入用の原料を含むガスを反応容器内に連続的に導入する。導入速度は、所望とするカーボンナノチューブの構造や成長速度等に応じて適宜選択することができるが、例えば、原料ガスの導入系や反応容器の排気系を調節して、反応容器内の圧力が10<sup>-2</sup>~10<sup>4</sup>パスカルの範囲となるように原料ガスを反応容器内に導入するのが好ましい。

【0047】反応容器内に導入する炭素導入用の原料としては、炭素を含む化合物で、反応容器内へガスの状態で導入し得るものが利用可能である。例えば、炭素と水

素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素や、その他の元素を含むベンズニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素などが挙げられる。これらの中でも好ましい原料は基体の種類や超微粒子などの組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素からなる原料の方が不純物が入りにくくてもよい。またこれらの原料だけでも可能であるが、水素やヘリウムなどを混合して用いた方が好ましい。

【0048】原料ガスの反応容器内への導入状態が維持されているところで、反応容器内でグロー放電を起してプラズマを発生させて、カーボンナノチューブを基体表面に予め設けたカーボンナノチューブ成長開始領域から開始させる。

【0049】なお、基体温度は、例えば400～900℃の範囲から選択することができ、最適温度はガス種、ガス圧、成長開始領域の組成等に応じて設定すると良い。

【0050】このグロー放電発生用の電極としては、所望とするグロー放電を発生させることが可能で、かつカーボンナノチューブの成長を妨げないものであれば特に制限なく利用可能である。更に、基体の、少なくともカーボンナノチューブ成長開始領域を配置した面がグロー放電における負電極となるように基体の材質と構造を選択して用いるのが好ましい。この場合正極は基体表面から若干離れた位置に設置する。電極間距離は用いるガスおよび圧力に依存するが、数cm以下で、放電が可能な間隔とするのが好ましい。またカーボンナノチューブの成長方向を特定の方向に揃えるには、電極間に印加される平均の電界強度は50V/cm以上であることが有効である。なお、この平均電界強度の上限は、電極構造、ガス種、ガス圧などに応じて設定可能であるが、例えば約10kV/cm程度とすることができる。

【0051】なお、電界の方向とカーボンナノチューブの成長方向の因果関係は明確ではないが、成長にC<sup>+</sup>などのイオンが関わっていることや、カーボンナノチューブの軸方向の電気伝導率が大いこと、チューブの先端に電界が集中しやすいことなどの複合的な原因が考えられる。

【0052】以上説明した本発明の方法によれば、数nm～サブミクロンの直径を有し、長さ10nm～数10μmの長さのカーボンナノチューブを得ることができる。しかも、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているため電界電子放出やSTMなどの探針やマイクロマシンの振動子などのナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく記述する。

実施例1

図4に概略的に示した装置を用いてカーボンナノチューブを製造した。

【0054】なお、図4に示す装置は、反応容器41内に、陽極電極42、陰極を兼ねる基体43を配置するための基体ホルダー44（ヒーター（不図示）が内蔵されている）を有するものである。更に、反応容器41内の電極42、43には、グロー放電発生用の電源45が接続できるようになっており、また原料ガス導入系46との接続口及び排気系47との接続口が設けられている。この他に図示しないが基体の温度モニター、ガス圧力測定モニター、圧力調整バルブ、ガス流量計などが設置されている。また電極間距離はガス種類や圧力により0.1～20mmまで可変に調節できるようにしてある。

【0055】この図4に示す装置を用いて以下のようにしてカーボンナノチューブの製造を行った。

【0056】まず、基体としてのPd基板の表面に、直径約20nmのFeNi合金（Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>）の超微粒子を、1μm角に数個～数10個程度の分散状態となるように加熱処理によって分散させた。なお、この分散状態は、真空蒸発法によっても達成できる。

【0057】この基板を基体ホルダー44上に設置した後、反応容器41を10<sup>-6</sup>パスカルまで排気した。その後、基体ホルダーを650℃に加熱した後原料ガスであるエチレンとヘリウムと水素の混合ガスを導入する。導入後の総圧力は100パスカルとし、エチレンの分圧は10パスカルにした。この場合、電極間距離は1cmとした。この状態で、電極に300Vを印加してプラズマを発生させて30分間保持した。そして電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後基体温度を室温にしてから大気中に取り出した。取り出したPd基板の表面をFE-SEM（Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、図5（a）に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブ51が基板53にチューブの片側を接合させた状態で、基板53からやや垂直方向に成長していた。また基板のPdには若干のアモルファスカarbon52の堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長に比べれば少なかった。

【0058】実施例2

次に各種組成の超微粒子を用いて実施例1と同じ図4の装置によりカーボンナノチューブを作製した。

【0059】実施例1と同様にPdの基板表面上に、Ni、Fe、Co、Fe-Ni（Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>）、Ni-Co（Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>）、Au及びAgのうちのいずれか1種からなる超微粒子を1μm角に数個～数10個程度分散したものを用意した。次に、これらの基板を個



々に用いて図4の装置によるカーボンナノチューブの製造を行った。すなわち、予め超微粒子を付与したPt基板を、図4に示す装置の基体ホルダー44に設置した。そして反応容器を $10^{-6}$ パスカルまで排気した後基体ホルダーを700℃に加熱し、原料ガスであるベンゼンとヘリウムと水素の混合ガスを導入した。導入後の総圧力は100パスカルとして、ベンゼンの分圧は10パスカルにした。なお、電極間距離は1cmとした。そして電極に300Vを印加してプラズマを発生させて30分間保持した。そして電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後、基板の温度を室温にしてから大気中に取り出し、取り出したPd基板の表面をFE-SEMにて観察したところ、Ni、Fe、Co、Fe-Ni、Ni-Coの超微粒子を分散したPd基板上では図5(a)に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板からやや垂直方向に成長していた。このとき基板のPdには若干のアモルファスカarbonの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長に比べれば少なかった。

【0060】しかしAu、Agの超微粒子を分散したPd基板上では若干のアモルファスカarbonの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長はほとんど認められなかった。

#### 【0061】実施例3

次に、リソグラフィー技術などを用いてカーボンナノチューブの成長部分を作製した実施例について説明する。

【0062】まず、石英基板上にTiを薄く成膜(膜厚20nm)した上にPtをスパッタ法により成膜(膜厚40nm)した。さらにその上に10nmの膜厚のNiを成膜し、このNi薄膜層を、電子線リソグラフィー法および一般の露光法により約50nm～10μm角のドット状(各ドットの間隔:ドット径の10倍程度)に加工した。

【0063】また、これとは別に、Pt薄膜(膜厚40nm)を形成した石英基板の表面に、若干のカーボンソース(CH<sub>4</sub>、またはオイル)がある雰囲気(SEM中で、基板の一部に電子線を当てることにより数10nm角のカーボンのドット(各ドットの間隔:ドット径の10倍程度)を形成した。

【0064】こうして得られた2種の基板をそれぞれ個々に用いて図4の装置によるカーボンナノチューブの製造を行った。すなわち、金属のドット状の薄膜を予め設けた基板を基体とし、図4の装置の基体ホルダー44上に設置し、反応容器を $10^{-6}$ パスカルまで排気した後基体ホルダーを300℃に加熱し、原料ガスであるアセチレンとヘリウムと水素を導入した。導入後の総圧力は500パスカルとしてアセチレンの分圧は5パスカルにした。なお、電極間距離は1cmとした。そして電極に200Vを印加してプラズマを発生させて30分間保持した。そして電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供

給を遮断した後、基板温度を室温にしてから大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面にPt薄膜表面をFE-SEMにて観察したところ、カーボンドットを形成した基板上とNiを1μm角以下のドット状に加工した基板上では、図5(a)に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板からやや垂直方向に成長していた。このとき基板のPtには若干のアモルファスカarbonの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長に比べれば少なかった。

#### 【0065】実施例4

次に、リソグラフィー技術などを用いて針状の成長部分を作製した実施例について説明する。

【0066】まず、石英基板上にTiを薄く成膜(膜厚20nm)した上にPtをスパッタ法により成膜(膜厚40nm)した。その上にレジスト(商品名:RD2000;日立化成(株))を塗布し、金属薄膜のパターニング用の通常のリソグラフィー法により直径数μmの逆テーパを有する穴を開けた。この上から斜入射法によりCoを成膜し、その後レジストを取り除くことにより図3(c)に示したような円錐状のCo突起構造を基板表面に作製した。

【0067】こうして得られた基板を基体とし、図4に示す装置の基体ホルダー44上に設置し、反応容器を $10^{-6}$ パスカルまで排気した後基体ホルダーを600℃に加熱し、原料ガスであるベンゼンと水素を導入した。導入後の総圧力は500パスカルとしベンゼンの分圧は50パスカルにした。なお、電極間距離は1cmとした。そして電極に200Vを印加してプラズマを発生させて30分間保持した。そして電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後、基板温度を室温にしてから大気中に取り出した。取り出した石英基板のPt薄膜表面をFE-SEMにて観察したところ、図5

(b)に示したような数100nmのカーボンナノチューブが基板からほぼ垂直に成長していた。このとき基板のPtには若干のアモルファスカarbonの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長に比べれば少なかった。

#### 【0068】実施例5

次に、実施例1と同じ図4の装置により、各種ガスを用いてカーボンナノチューブを作製した。

【0069】実施例1と同様にPdの基板上にFe-Niの超微粒子を1μm角に数個～数10個程度分散し、図4に示す装置の基体ホルダー44上に設置した。そして反応容器を $10^{-6}$ パスカルまで排気した後、基体ホルダーを750℃に加熱し、原料ガスであるAとそれ以外のガスBを導入した。ガスAとガスBの種類とその組合せは以下の表1に示すとおりである。なお、電極間距離は1cmとした。

#### 【0070】

【表1】

表1

原料ガス No.	ガスA	ガスB
1	アセトン	アルゴン
2	エタノール	ネオン
3	ベンゾニトリル	窒素
4	メタン	なし
5	エタン	水素
6	エチレン	水素
7	アセチレン	水素+ヘリウム
8	ベンゼン	水素
9	シクロヘキサン	ヘリウム
10	ヘキサン	水素

そして導入後の総圧力は100パスカルとしガスAの分圧は10パスカルにした。設定の圧力に達した後電極に300Vを印加してプラズマを発生させて30分間保持した。そして電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後、基板温度を室温にしてから大気中に取り出した。取り出したPd基板の表面をFE-SEMにて観察した。その結果、上記のどのガスの組み合わせにおいても図5(a)に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板に成長していたが、特に原料ガスNo. 5～10(原料ガスが水素と炭素からなり、それ以外にヘリウムや水素が導入されている)の場合にカーボンナノチューブが細く、軸に平行な編目構造がきれいに得られ、また基板のPd上へのアモルファスカーボンの堆積も少なかった。

#### 【0071】実施例6

次に、実施例1と同じ図4の装置によりグロー放電電圧を変えてカーボンナノチューブを作製した。

【0072】実施例1と同様にPdの基板上にFe-Niの超微粒子を1μm角に数個～数10個程度分散し、これを基体として図4の基体ホルダー44に設置した。そして反応容器10<sup>-6</sup>パスカルまで排気した後、基体ホルダーを600℃に加熱し、原料ガスであるアセチレンとヘリウムと水素を導入した。導入後の総圧力は10<sup>-2</sup>～10<sup>-4</sup>パスカルとしアセチレンの分圧は総圧力の10分の1とした。そして総圧力に応じて電圧を100～1

000V、電極間距離を0.1～20mmに調節してプラズマを発生させて10～100分間保持した。そして電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後、基板温度を室温にしてから大気中に取り出した。取り出したPd基板の表面をFE-SEMにて観察したところ、電極間の平均の電界強度が50V/mm以上の条件の方が図5(b)に示すような直径10～数100nmのカーボンナノチューブが基板からほぼ垂直方向に成長する傾向にあり、平均の電界強度が50V/mm以下の条件では図5(a)に示すようになり、カーボンナノチューブの基板に垂直方向に成長する傾向は弱まった。

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、比較的低い基体温度で、基体に直接カーボンナノチューブを形成することができ、基体の材質の選択の幅を広げることが可能となる。更に、本発明によれば、製造条件を選択することで、特性が均一で、成長の方向性がより改善されたカーボンナノチューブを製造することが可能となる。また、本発明によれば、精製処理の不要なカーボンナノチューブを提供することができる。更に、本発明によって得られるカーボンナノチューブは、基体にその一端が結合した状態で提供され、しかも基体を電極として機能可能な材質で形成できるので、これをそのまま電子機能材料として利用可能である。

【図面の簡単な説明】

30

40

50

【図1】カーボンファイバー及びカーボンナノチューブの構造を模式的に示す図であり、(a)は等方的なカーボンファイバーの繊維軸方向での断面図、(b)は触媒を用いた熱分解、気相成長法で得られるカーボンファイバーの繊維軸方向での断面図、(c)はカーボンナノチューブの繊維軸方向での断面図、(d)はマルチコアカーボンナノチューブの繊維軸に垂直な方向での断面図である。

【図2】グロー放電とアーク放電における電流、電圧の相関図である。

【図3】基体表面に形成したカーボンナノチューブの成長開始領域の構造を示す図であり、(a)は超微粒子を表面分散させて得た成長開始領域を示す図、(b)は金属の微小領域で形成した成長開始領域を示す図、(c)は針状の突起からなる成長開始領域を示す図である。

【図4】カーボンナノチューブの製造装置の概略図である。

10

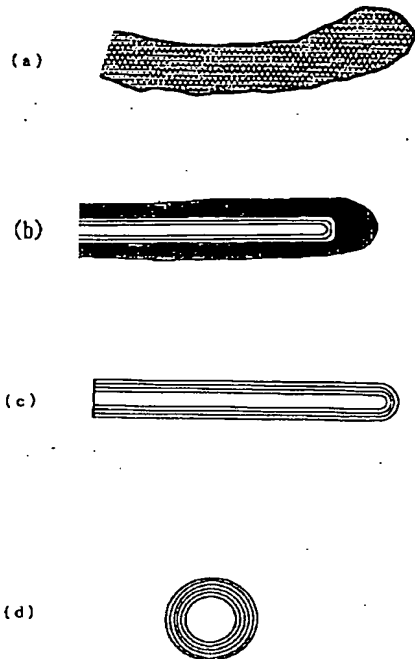
\*

\*【図5】基体上に成長したカーボンナノチューブの概略図であり、(a)は比較的方向性の少ないカーボンナノチューブの成長状態を示す図、(b)は比較的方向性が揃ったカーボンナノチューブの成長状態を示す図である。

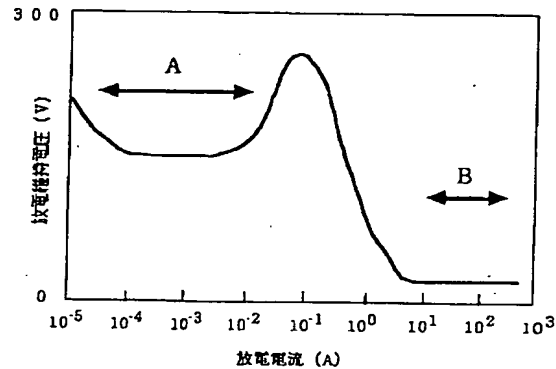
【符号の説明】

- 3 1    カーボンナノチューブ成長部分
- 3 2    基体
- 4 1    反応容器
- 4 2    陽極電極
- 4 3    基体および陰極電極
- 4 4    基体ホルダーおよびヒーター
- 4 5    電源
- 4 6    ガス導入系
- 4 7    排気系
- 5 1    カーボンナノチューブ
- 5 2    基体表面
- 5 3    基体

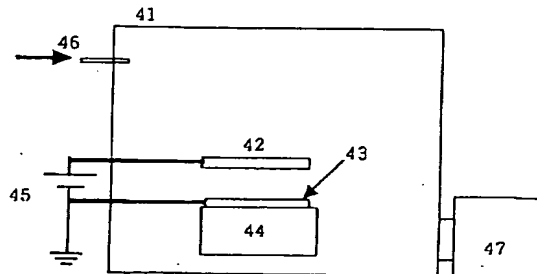
【図1】



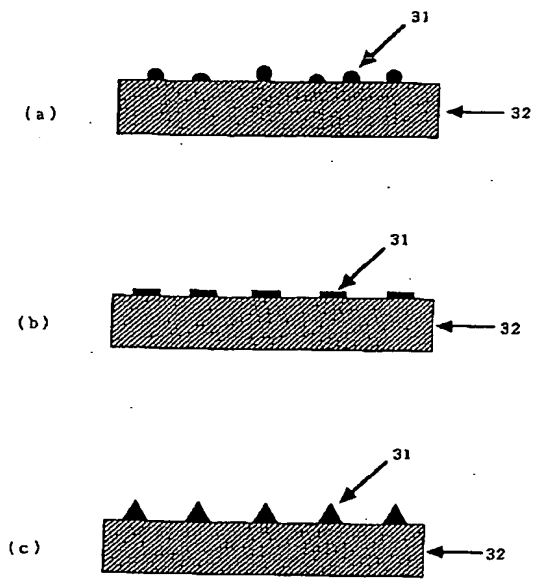
【図2】



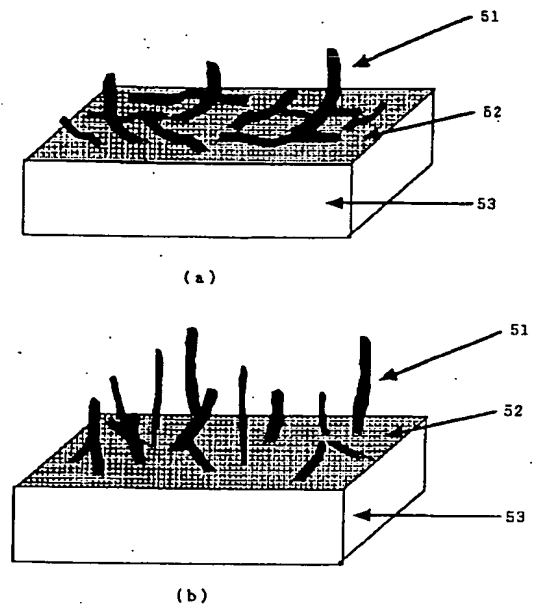
【図4】



【図3】



【図5】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 14 年 7 月 10 日 (2002. 7. 10)

【公開番号】特開平 10-203810  
 【公開日】平成 10 年 8 月 4 日 (1998. 8. 4)  
 【年通号数】公開特許公報 10-2039  
 【出願番号】特願平 9-8461  
 【国際特許分類第 7 版】

C01B 31/02 101  
 D01F 9/127  
 G01N 13/12

【F I】

C01B 31/02 101 Z  
 D01F 9/127  
 G01N 37/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 4 月 11 日 (2002. 4. 11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器中に配置した基体上にカーボンチューブを成長させる方法であって、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に直流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記基体が直流グロー放電用の陰極であって、該陰極に対向する陽極を前記反応器内に配置した請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 前記基板のカーボンナノチューブ成長開始領域を、物理的形状または化学的組成をその他の部分と変化させて形成した請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、金属超微粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、Fe、Co、Ni のいずれかの金属を含有する請求項 3 または 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、突起構造からなる請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 前記突起構造が針状構造からなる請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料と水素を含む混合物である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料とヘリウムを含む混合物である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 前記炭素導入用の原料が、炭素と水素からなる化合物のガスである請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】 前記反応容器内の圧力が  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  バスカルの範囲である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】 前記プラズマを誘起する電圧の方向がカーボンナノチューブの成長方向である請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 13】 前記プラズマを誘起する電圧の平均の電界強度が  $50 \text{ V/cm}$  以上である請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】 カーボンナノチューブの製造方法であって、成長開始領域を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 15】 前記成長開始領域は、前記基体表面の物理的形状や化学的組成を変えることによって形成される請求項 14 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 16】 前記成長開始領域とは、前記基体上に形成されている前記カーボンナノチューブが成長し易い領域である請求項 14 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項17】 前記成長可能領域とは、前記基体上に金属、半導体あるいは合金が形成された領域である請求項14から16のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項18】 前記成長可能領域は、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Pd、W、Pt、ランタノイド元素、あるいはSiCを含み構成されている請求項14から17のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項19】 前記成長可能領域は、前記基体上に金属、半導体、あるいは合金の微粒子を形成して得られる請求項14から18のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項20】 前記成長可能領域は、前記基体上に設けられた突起構造を有している請求項14から19のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項21】 前記基体とは、金属基板、シリコンウエハ、石英、ガラス、あるいはセラミックス基板を含み構成される請求項14から20のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項22】 前記反応容器内の圧力は $10^{-2}$ から $10^{-4}$ パスカルの範囲になるように前記原料ガスは導入される請求項14から21のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項23】 前記原料ガスはメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ベンゾニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素である請求項14から22のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項24】 前記原料ガスには、水素あるいはヘリウムが混合されている請求項14から23のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項25】 前記基体温度は、 $400^{\circ}\text{C}$ から $900^{\circ}\text{C}$ である請求項14から24のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項26】 カーボンナノチューブの製造方法であって、表面に突起構造を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項27】 カーボンナノチューブの製造方法であって、基体表面にスピント法、エッチング法、あるいは転写法により突起構造を形成し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項28】 カーボンナノチューブの製造方法であって、表面に電圧集中可能領域を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する

該反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項29】 基体表面に電子線を照射する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項30】 基体上に薄膜を形成する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項31】 基体に可視光、紫外線、X線あるいは電子線を照射する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で直流グロー放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項32】 前記カーボンナノチューブの径は、 $1\mu\text{m}$ 以下である請求項14から31のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項33】 前記グロー放電における平均電界強度は $50\text{V}/\text{cm}$ 以上である請求項14から32のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項34】 請求項14から33のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法を実施するための装置であって、前記反応容器、及び該反応容器内に設けられる電極を有することを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項35】 前記電極どうしの電極間距離は可変である請求項34記載のカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項36】 反応容器、電極、原料ガス導入口を備え、グロー放電させることにより基体上にカーボンナノチューブを成長させることを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項37】 基体及び、数nmからサブミクロンの直径を有し、長さ数 $10\text{nm}$ 〜数 $10\mu\text{m}$ の長さのカーボンナノチューブを備えた部材であって、該カーボンナノチューブの少なくとも一端は該基体に結合しており、且つ該カーボンナノチューブは該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項38】 カーボンナノチューブを備えた部材であって、該カーボンナノチューブは、基体表面にその一端が結合すると共に該基体から垂直方向に伸びており、且つ該基体上にはアモルファスカーボンが堆積していることを特徴とする部材。

【請求項39】 基板上に金属薄膜を有する基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とす

る部材。

【請求項40】 石英基板上にTi膜を有する基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項41】 前記Ti膜上には更にPt膜が形成されている請求項40記載の部材。

【請求項42】 基板上に成長開始領域を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項43】 基板上に金属あるいは合金の微粒子を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは、その一端が該

基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項44】 基板上にドットあるいは突起構造を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項45】 前記カーボンナノチューブは、ガスプラズマ中で作製されている請求項37から44のいずれかに記載の部材。

【請求項46】 請求項37から45のいずれかに記載の部材を有する電子デバイス。

【請求項47】 請求項37から45のいずれかに記載の部材を有する電子放出素子。

【請求項48】 請求項37から45のいずれかに記載の部材を有するSTM用深針。